

FR00/2583



PCT/FR 00/02583

REC'D 17 OCT 2000	
WIPO	PCT

10/088738

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

4

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

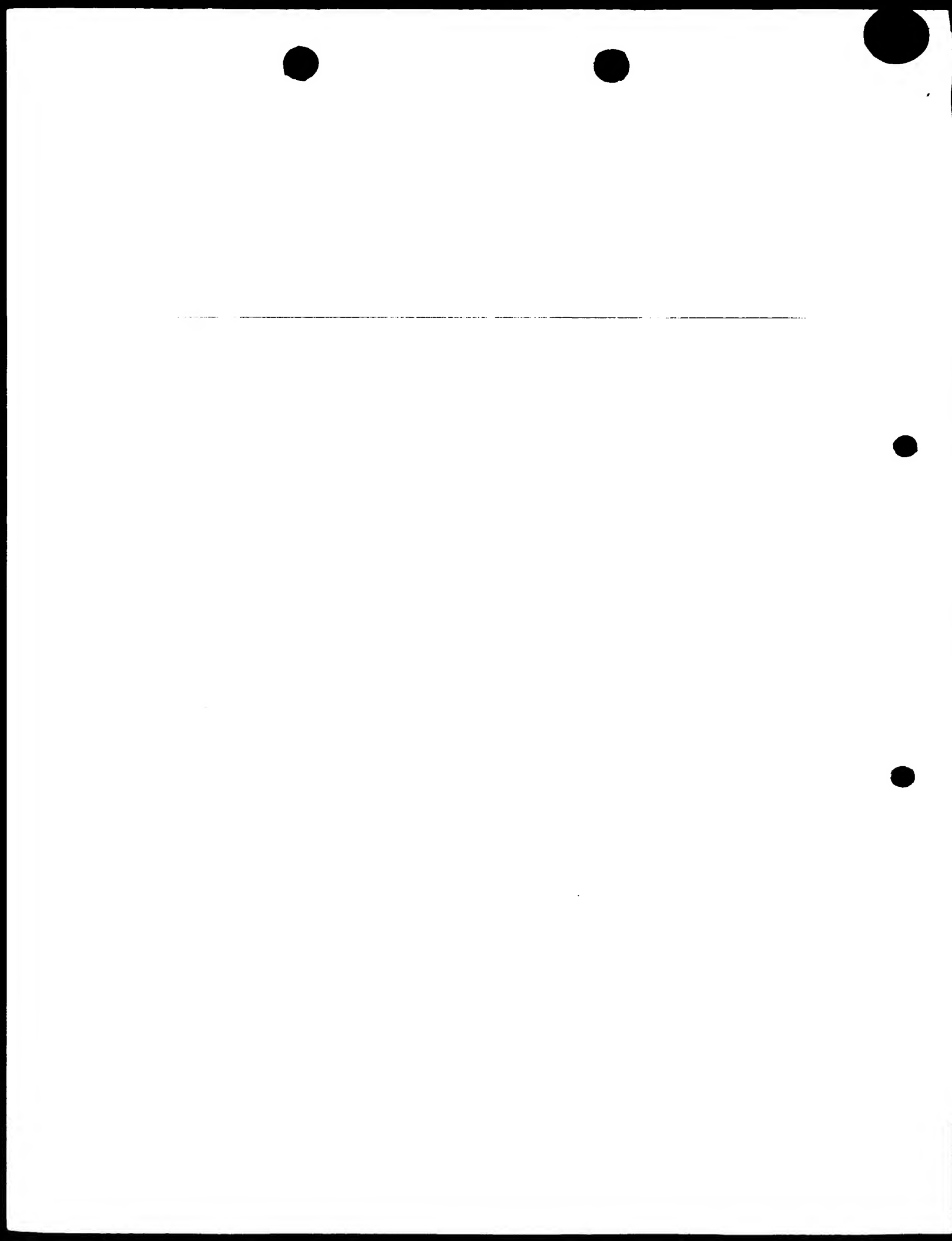
Fait à Paris, le 11 SEP. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets:

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75002 PARIS Cedex 02  
Téléphone: 01 42 93 14 91  
Téléfax: 01 42 93 53 71





# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

**cerfa**  
N° 55-1328

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

25 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir en lettres capitales

D8 540a W/170299

<b>DATE DE REMISE DES PIÈCES</b> <b>24 SEPT 1999</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b> <b>9911965</b>		Monsieur Jean LEBOULENGER ELF ATOCHEM S.A. Département Propriété Industrielle 4/8 Cours Michelet 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX	
<b>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT</b> <b>75 INPI PARIS</b>			
<b>DATE DE DÉPÔT</b> <b>24 SEP. 1999</b>			
<b>2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle</b>			
<input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire			
<input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen			
<input type="checkbox"/> demande initiale			
		<b>n° du pouvoir permanent</b>	<b>références du correspondant</b>
			AM 1532-JL/NB
		<b>numéro de la demande</b>	
		01.49.00.80.26	
<b>Établissement du rapport de recherche</b>			
<input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat			
Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non			
<b>Titre de l'invention (200 caractères maximum)</b>			
REDUCTION DU COKAGE DANS LES REACTEURS DE CRAQUAGE			
<b>3 DEMANDEUR (S)</b> n° SIREN <b>3.1.9.6.3.2.7.9.0</b> code APE-NAF <b>. . .</b>			
Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination		Forme juridique	
ELF ATOCHEM S.A. (1)			
TECHNIP S.A. (2)			
<b>Nationalité (s)</b>			
<b>Adresse (s) complète (s)</b>			
(1) 4-8 Cours Michelet - La Défense 10 - 92800 PUTEAUX		Pays FRANCE	
(2) La Défense 6 - 170 Place Henri Regnault - 92400 COURBEVOIE			
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>			
<b>4 INVENTEUR (S)</b> Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée			
<b>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b> <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission			
<b>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</b>			
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande
<b>7 DIVISIONS</b> antérieures à la présente demande n° date n° date			
<b>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (nom et qualité du signataire) <i>Jean LEBOULENGER</i> Jean LEBOULENGER 422-5/PP.357		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS AM 1532 - JL/NB

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

5511965

TITRE DE L'INVENTION : REDUCTION DU COKAGE DANS LES REACTEURS DE CRAQUAGE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S) *ELF ATOCHEM S.A.*  
*4/8 Cours Michelet*  
*La Défense 10*  
*92800 PUTEAUX*

*TECHNIP S.A.*  
*La Défense 6*  
*170 Place Henri Regnault*  
*92400 COURBEVOIE*

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

*Francis HUMBLLOT*  
*Maison Tus*  
*64300 LANNEPLAA*  
*FRANCE*

*Claude BRUN*  
*Clos Saint Pierre*  
*64320 IDRON*  
*FRANCE*

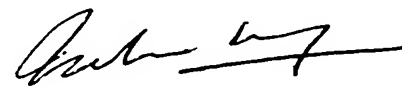
*Harry M. WOERDE*  
*Poortwachter 94*  
*2401 KW Alphen a/d Rijn*  
*PAYS-BAS*

*Paul F. van den OOSTERKAMP*  
*Zandzeggelaan 139*  
*2554 HM Den Haag*  
*PAYS-BAS*

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

24 septembre 1999



Jean LEBOULENGER

## REDUCTION DU COKAGE DANS LES REACTEURS DE CRAQUAGE

La présente invention concerne le domaine du craquage d'hydrocarbures ou d'autres composés organiques et a plus particulièrement pour objet un procédé pour  
5 réduire le cokage sur les parois des réacteurs de craquage et des échangeurs thermiques utilisés pour refroidir les composés issus de la réaction de craquage.

Afin de produire de l'éthylène et d'autres oléfines courtes, certaines coupes pétrolières d'hydrocarbures sont craquées thermiquement dans des réacteurs tubu-  
laires métalliques. Les gaz de craquage résultants sont refroidis brusquement dans  
10 des échangeurs thermiques fonctionnant par apport d'eau et de vapeur sous pression.

Les réacteurs tubulaires utilisés sont de préférence fabriqués en aciers riches en chrome et en nickel alors que les échangeurs thermiques, soumis à des contraintes moins sévères, sont constitués d'aciers au carbone. Ce même type  
15 d'appareillage se rencontre également pour produire d'autres composés organiques tels que le chlorure de vinyle par pyrolyse du 1,2-dichloroéthane.

L'efficacité de ces réacteurs et échangeurs thermiques en acier dépend de leur résistance à la formation d'un dépôt de coke sur leurs parois internes en contact avec l'hydrocarbure à craquer. Non seulement ce dépôt est néfaste au transfert  
20 thermique mais il réduit la section efficace du tube. L'épaisseur de ce dépôt de coke devient telle que l'unité doit être arrêtée et subir de coûteuses opérations de nettoyage. Dans la plupart des cas, le dépôt de coke est éliminé par gazéification à haute température par un mélange de vapeur d'eau et d'air qui convertit le coke en oxydes de carbone et rétablit les caractéristiques initiales du tube de craquage.  
25 Lorsque le dépôt se produit dans les échangeurs thermiques, il n'est pas possible structuellement d'effectuer un décokage en ligne par gazéification car les températures maximales admissibles sont trop basses pour permettre cette réaction. Un démontage et décokage manuel est nécessaire, une opération longue et difficile.

Malgré des procédures optimisées qui éliminent totalement le coke, les uni-  
30 tés de craquage d'hydrocarbures tels que les vapocraqueurs sont fréquemment arrêtées pour subir de nouveaux cycles de décokage (après 20 à 60 jours de fonctionnement). De plus, le traitement oxydant de décokage conduit à une augmentation de l'activité catalytique de la surface métallique de craquage, ce qui accroît la vitesse de formation de coke. Ainsi, avec l'augmentation du nombre de décokages subis par  
35 l'unité, la durée de fonctionnement décroît et le nombre annuel d'opération de décokage s'accroît. Cet effet long terme est dommageable techniquement et économiquement puisque les coûts de maintenance deviennent de plus en plus lourds avec l'âge de l'unité pour un taux annuel de fonctionnement moindre.

C'est la raison pour laquelle de nombreux efforts ont été faits depuis des années pour trouver des solutions qui évitent le cokage rapide des parois métalliques internes de telles unités (tubes de craquage et échangeurs thermiques). Parmi les nombreuses solutions décrites dans la littérature, on peut mentionner plus particulièrement les suivantes :

1) Une première méthode, décrite dans le brevet US 4 099 990 et une publication ultérieure de D.E. Brown et coll. dans ACS Symp. Ser. 202 (1982) 23, consiste à former, à partir d'alkyloxysilane, un revêtement de silice par dégradation thermique dans la vapeur. Une certaine amélioration de la qualité du dépôt peut être obtenue en utilisant une huile silicone dans des conditions spécifiques (Chem. Techn. (Leipzig) 42 (1990) 146). Cependant, le procédé est assez coûteux et la couche de silice n'est pas très stable au-delà de 750°C, température usuelle pour les tubes de craquage des installations industrielles.

2) Le brevet US 4 410 418 décrit une méthode pour déposer un film de silice à partir d'halogénosilane. Le composé silylé est déposé liquide, en film, sur la surface métallique à traiter puis, par exposition à l'humidité, une couche de silice se forme par hydrolyse. Cette technique est difficilement applicable aux installations industrielles en raison de sa mise en œuvre délicate ; elle s'accompagne en outre d'un dégagement d'acides pouvant corroder les parois métalliques.

3) Dans les brevets EP 540 084, EP 654 544 et EP 671 483, une couche protectrice de type céramique est obtenue à partir de composés silylés qui ne contiennent pas de groupements alkoxy et qui sont craqués en présence de vapeur ou de gaz inerte.

4) Les brevets US 4 692 243, US 5 565 087, US 5 616 236, US 5 656 150, EP 698 652 et EP 770 665 traitent tous d'une méthode pour réduire la formation de coke dans un tube de craquage d'hydrocarbure. Cette méthode met en œuvre un composé du silicium en mélange avec un composé de l'étain. Certaines améliorations lui ont été apportées telles que l'utilisation d'un gaz réducteur comme fluide vecteur pour prétraiter le tube de craquage (brevet US 5 616 236) ou le craquage d'une charge désulfurée (brevet EP 770 665). Ce type de traitement reste coûteux et l'on ne connaît pas les effets de l'étain à long terme sur la métallurgie du tube de craquage et dans les sections aval.

5) Le brevet US 5 849 176 décrit un procédé dans lequel un additif composé de soufre et de silicium est ajouté à la charge de l'unité de craquage. La formation de coke se trouve réduite de façon plus importante qu'avec un composé silylé seul ou un composé soufré seul. Ce brevet revendique l'utilisation de composés à base de soufre et de silicium pour réduire le cokage dans les tubes de craquage et également dans les échangeurs thermiques placés en ligne à la suite du

réacteur de craquage. Les quantités de silicium ainsi introduites finissent par être non négligeables et des bouchages sont à craindre soit dans le tube de craquage, soit dans la section de traitement des gaz craqués.

5 6) La demande de brevet WO 95/22588 revendique un procédé dans lequel le tube de craquage est prétraité dans un gaz inerte (azote, méthane, hydrogène) par un additif à base de soufre et de silicium. Une réduction importante de la quantité de coke formé pendant le craquage de la charge hydrocarbonée est obtenue. Une véritable synergie existe entre le soufre et le silicium puisqu'aucun additif à  
10 base de soufre ou de silicium seul ne conduit à de tels résultats. L'emploi d'un gaz vecteur inerte semble cependant indispensable à ces performances. L'exemple 6 et la figure 7 de cette demande de brevet montrent que l'utilisation de la vapeur comme gaz vecteur avec un additif constitué par du triméthylsilylméthylmercaptan ne conduit à aucune inhibition de la formation de coke.

15 De manière surprenante, il a maintenant été trouvé qu'un additif constitué d'un mélange de composé soufré et de composé silylé peut être utilisé pour prétraiter dans la vapeur un tube de craquage d'hydrocarbures et réduire ainsi de manière importante la formation de coke qui accompagne la réaction de craquage d'hydrocarbures.

20 Par comparaison au procédé décrit dans la demande de brevet WO 95/22588, ce nouveau procédé est plus aisé à mettre en place dans les unités de vapocraquage puisque, comme gaz vecteur, il utilise la vapeur, un fluide déjà disponible usuellement dans les dites unités.

25 L'invention a donc pour premier objet un procédé pour réduire le cokage sur les parois métalliques d'un réacteur de craquage d'hydrocarbures ou d'autres composés organiques et sur les parois métalliques d'un échangeur thermique placé à la suite du réacteur de craquage, caractérisé en ce que les surfaces métalliques venant en contact avec la substance organique à craquer sont prétraitées avec un courant de vapeur d'eau contenant au moins un composé du silicium et au moins un composé du soufre, à une température comprise entre 300 et 1100°C, de préférence  
30 entre 400 et 700°C pour l'échangeur thermique et de préférence entre 750 et 1050°C pour le tube de craquage, pendant une durée comprise entre 0,5 et 12 heures, de préférence entre 1 et 6 heures.

35 Les composés du silicium utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent contenir un ou plusieurs atomes de silicium et être de nature inorganique ou organique.

Comme composés inorganiques du silicium, on peut mentionner plus particulièrement les halogénures, les hydroxydes et oxydes de silicium, les acides silici-

ques, et les sels alcalins de ces acides. Parmi les composés inorganiques du silicium, on préfère ceux qui ne contiennent pas d'halogènes.

Dans le cadre de la présente invention, on préfère utiliser des composés organiques de silicium et, parmi ceux-ci, ceux qui ne contiennent que du silicium, du carbone, de l'hydrogène et, éventuellement, de l'oxygène. Les groupements hydrocarbonés ou oxycarbonés liés au silicium peuvent contenir de 1 à 20 atomes de carbone et sont, par exemple, des groupements alkyle, alkényle, phényle, alcoxy, phénoxy, carboxylate, céto-carboxylate ou dicétone. Comme exemples non limitatifs de tels composés, on peut citer le tétraméthylsilane, le tétraéthylsilane, le phényltriméthylsilane, le tétraphénylsilane, le phényltriéthoxysilane, le diphenyldiméthoxysilane, le tétraéthoxysilane, le tétraméthoxysilane, l'éthyltriméthoxysilane, le propyltriéthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane, les poly(diméthylsiloxanes) et surtout l'hexaméthylidisiloxane.

Peuvent également être utilisés des composés organiques du silicium contenant des hétéroatomes comme les atomes d'halogène, d'azote ou de phosphore. Comme exemples de tels composés, on peut mentionner le chlorotriéthylsilane, le (3-aminopropyl)triéthoxysilane et l'hexaméthylidisilazane.

Comme composés du soufre utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut mentionner le disulfure de carbone et les composés répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné, et  $x$  est un nombre supérieur ou égal à 1. Comme exemples de groupements hydrocarbonés, on peut citer les groupements alkyle, alkényle, cycloalkyle, aryle et leurs combinaisons telles que, par exemple, les groupements alkylaryle. Comme exemples non limitatifs de composés organiques soufrés, on peut citer plus particulièrement les alkyl-mercaptans, les dialkyl-sulfures, -disulfures et -polysulfures, ainsi que les composés soufrés présents dans certaines coupes pétrolières (naphta) tels que les composés thiophéniques et benzothiophéniques. De préférence, on utilise le diméthylsulfure, le diéthylsulfure, l'hydrogène sulfuré et surtout le diméthylidisulfure.

Le rapport atomique (Si : S) définissant les proportions entre le (ou les) composé(s) soufré(s) et le (ou les) composé(s) silylé(s) est de préférence compris entre 5 : 1 et 1 : 5. Avantagusement, on utilise un rapport Si : S compris entre 2 : 1 et 1 : 2.



Le concentration de l'additif constitué par le mélange du ou des composés soufrés et du ou des composés silylés peut aller de 50 à 5000 ppm massique dans le fluide vecteur constitué par de la vapeur seule ou mélangée à un gaz inerte (azote, hydrogène, méthane ou éthane). De préférence, cette concentration est comprise  
5 entre 100 et 3000 ppm.

La pression du fluide vecteur est généralement égale à celle employée usuellement dans les fours de craquage (entre 1 et 20 bars absolus, avantageusement entre 1 et 5 bars absolus).

Le prétraitement selon l'invention peut être mis en œuvre dans toute nouvelle  
10 unité de craquage ou dans toute unité existante après chaque opération de déco-  
kage.

L'invention a également pour objet un procédé de craquage dans lequel un composé soufré et, éventuellement, un composé silylé est ajouté pendant le craquage à la charge de composés organiques. La température à laquelle se fait  
15 cette addition dépend directement des conditions de craquage ; elle varie en général entre 400 et 1000°C et est, de préférence, comprise en 700 et 950°C.

Les composés de soufre et, éventuellement, ceux du silicium à utiliser dans le cadre de ce mode de mise en œuvre sont les mêmes que ceux mentionnés précédemment. Le composé soufré peut être utilisé seul ou en mélange avec un  
20 composé silylé dans un rapport atomique Si : S inférieur ou égal à 2 : 1, de préférence inférieur ou égal à 1 : 2.

Quand le composé organique à craquer contient déjà du soufre sous forme organique, seul le composé silylé peut être éventuellement ajouté. Dans ce cas, une proportion atomique Si : S inférieure ou égale à 2 : 1, de préférence inférieure ou  
25 égale à 1 : 2 doit être respectée, la concentration en silicium dans le composé à craquer ne devant pas dépasser 500 ppm.

La concentration en additif soufré, avec ou sans composé silylé, est choisie de manière à ce que la concentration en soufre dans le composé organique à craquer soit comprise entre 10 à 1000 ppm massique, de préférence entre 20 et  
30 300 ppm massique.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

### **EXEMPLE 1**

Cet exemple montre l'efficacité d'un prétraitement à base de soufre et de silicium dilué dans de la vapeur d'eau pour inhiber la formation de coke lors du  
35 craquage d'une coupe pétrolière riche en n-hexane (composition donnée dans le tableau 1 suivant).

**Tableau 1 : composition de la charge à craquer**

Constituant	% p/p
Cyclopentane	0,23
2,3-diméthylbutane	1,73
2-méthylpentane	15,70
3-méthylpentane	14,75
n-hexane	52,28
méthylcyclopentane	12,30
2,4-diméthylcyclopentane	0,22
cycloheptane	2,79

Le tube de craquage d'un diamètre intérieur de 9 mm et d'une longueur de 4,6 m, était constitué d'acier Incoloy 800 HT et comprenait une longueur supplémentaire de 1,45 m du même tube pour le préchauffage des fluides.

Pendant le prétraitement du tube de craquage, 1,92 kg/h de vapeur d'eau ont été introduits en maintenant une température en sortie du tube de 850°C. L'additif est un mélange de diméthyldisulfure et d'hexaméthylsiloxane présentant un rapport atomique Si : S = 2 : 1. Ce mélange, dilué dans un flux d'azote de 30 g/h, a été injecté dans la vapeur après la section de préchauffage, à raison de 5,7 g d'additif par heure pendant 60 minutes. La concentration en additif dans la vapeur d'eau était de 2970 ppm massique.

Les conditions de craquage étaient les suivantes :

- température des gaz en sortie 850°C
- pression 1,7 bar
- temps de contact 260 ms
- débit de la charge à craquer 4,8 kg/h
- débit de vapeur d'eau 1,92 kg/h
- dilution 0,4 kg de vapeur/kg d'hydrocarbures
- durée du craquage 6 heures

Le décokage du réacteur a été réalisé au moyen d'un mélange d'air (1,2 kg/h) et de vapeur d'eau (4,5 kg/h) porté à 800 puis 900°C afin d'oxyder totalement le coke en oxydes de carbone. Les concentrations en oxydes de carbone étaient continuellement mesurées par un détecteur infrarouge. Une partie du coke qui se détache était entraînée par le flux gazeux puis piégée par un cyclone. La

masse de coke initialement formée dans le tube de craquage est donnée par la somme du coke qui a été entraîné et du coke qui a été oxydé.

Un test de référence a été effectué dans les mêmes conditions (prétraitement, cokage et décokage) mais sans addition du mélange diméthylsulfure –  
5 hexaméthylsiloxane.

Par comparaison à ce test de référence, la masse de coke s'est trouvée réduite de 66 % lorsque le tube a été prétraité par le mélange diméthylsulfure –  
hexaméthylsiloxane.

## 10 EXEMPLE 2

Cet exemple montre l'efficacité d'un prétraitement à base de soufre et de silicium dilué dans de la vapeur d'eau pour inhiber la formation de coke lors du craquage de propane.

Le tube de craquage était constitué d'acier Incoloy 800 HT d'un diamètre  
15 intérieur de 7,7 mm et d'une longueur de 9 mètres. Les gaz étaient préchauffés à 200°C avant leur introduction dans le tube de craquage.

Le prétraitement utilisait un flux mixte de vapeur (0,7 kg/h) et d'azote (3,5 kg/h) pendant 4 heures. La température des gaz en sortie du tube de craquage était de 1010°C. L'additif était un mélange de diméthylsulfure et  
20 d'hexaméthylsiloxane présentant un rapport atomique Si : S = 1 : 2. Cet additif était injecté à l'entrée du tube de pyrolyse à raison de 5,63 g/h, soit une concentration de 1340 ppm massique dans le flux gazeux.

Les conditions de craquage étaient les suivantes :

	- température des gaz en sortie	910°C
25	- pression	1,4 bar
	- temps de contact	150 ms
	- débit de la charge à craquer	2,33 kg/h
	- débit de vapeur d'eau	0,7 kg/h
	- dilution	0,3 kg de vapeur/kg de propane
30	- conversion du propane	88-92 %
	- sélectivité en éthylène	73-77 %
	- sélectivité en propylène	23-27 %
	- durée du craquage	20 heures

Le décokage a été effectué au moyen d'air (240 g/h) dilué dans de l'azote  
35 (1,2 kg/h) à une température comprise entre 900 et 1000°C. Les concentrations en oxydes de carbone étaient continuellement mesurées par un détecteur infrarouge. Les phénomènes d'entraînement de coke étaient négligeables ce qui a permis de

calculer directement la masse de coke formé à partir des quantités totales d'oxydes de carbone.

Un test de référence a été réalisé dans des conditions rigoureusement identiques mais sans addition de l'additif à base de diméthylsulfure et d'hexaméthylsiloxane.

Par comparaison à ce test de référence, la masse de coke s'est trouvée réduite de 27 % lorsque le tube a été prétraité par le mélange diméthylsulfure – hexaméthylsiloxane.

### 10 EXEMPLE 3

Cet exemple montre les propriétés inhibitrices de coke d'un prétraitement à base de soufre et de silicium dilué dans de la vapeur d'eau auquel s'ajoute une addition continue de diméthylsulfure à la charge.

Les conditions expérimentales générales ainsi que celles du prétraitement étaient identiques à celles de l'exemple 2. Le diméthylsulfure a été injecté à l'entrée du tube de craquage à raison de 1,8 g/h pendant les 20 heures qu'a duré le craquage du propane.

Un test de référence a été réalisé dans des conditions identiques mais sans ajout de l'additif de prétraitement à base de diméthylsulfure et d'hexaméthylsiloxane.

Par comparaison à ce test de référence, la masse de coke s'est trouvée réduite de 18 % lorsque le tube a été prétraité par un mélange diméthylsulfure – hexaméthylsiloxane.

### 25 EXEMPLE 4

Cet exemple montre les propriétés inhibitrices de coke d'un prétraitement à base de soufre et de silicium dilué dans de la vapeur d'eau auquel s'ajoute une addition continue à la charge d'un mélange diméthylsulfure-hexaméthylsiloxane.

Les conditions expérimentales générales ainsi que celles de prétraitement étaient identiques à celles de l'exemple 2. Un additif composé de diméthylsulfure et d'hexaméthylsiloxane présentant un rapport atomique Si:S égal à 1:20 a été injecté à l'entrée du tube de craquage à raison de 1,88 g/h pendant les 20 heures qu'a duré le craquage du propane.

Un test de référence a été réalisé dans des conditions identiques mais sans ajouts de l'additif de prétraitement et du composé silylé pendant le craquage.

Par comparaison à ce test de référence, la masse de coke s'est trouvée réduite de 17 %.

**EXEMPLE 5 comparatif**

Les propriétés inhibitrices de coke d'un prétraitement à base d'un composé organique du silicium seul (hexaméthylidisiloxane) ont été comparées à celles d'un prétraitement sans addition d'hexaméthylidisiloxane.

5 Les conditions expérimentales générales étaient identiques à celles de l'exemple 2 mais en utilisant comme additif l'hexaméthylidisiloxane injecté à l'entrée du tube de craquage à raison de 2,3 g/h pendant les 4 heures de prétraitement.

10 ~~Par comparaison à un test de référence, réalisé dans des conditions rigou-~~  
reusement identiques mais sans addition d'hexaméthylidisiloxane, la masse de coke a augmenté de 5 % dans le tube prétraité par l'hexaméthylidisiloxane.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour réduire le cokage sur les parois métalliques d'un réacteur de craquage d'hydrocarbures ou d'autres composés organiques et sur les parois métalliques d'un échangeur thermique placé à la suite du réacteur de craquage, caractérisé en ce que les surfaces métalliques venant en contact avec la substance organique à craquer sont prétraitées avec un courant de vapeur d'eau contenant au moins un composé du silicium et au moins un composé du soufre, à une température comprise entre 300 et 1100°C pendant une durée de 0,5 à 12 heures.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le prétraitement du réacteur de craquage est effectué à une température comprise entre 750 et 1050°C.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le prétraitement de l'échangeur thermique placé à la suite du réacteur de craquage est effectué à une température comprise entre 400 et 700°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le prétraitement est effectué pendant une durée de 1 à 6 heures.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la vapeur d'eau, utilisée comme fluide vecteur, contient en outre un gaz inerte.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on utilise comme composé silylé un composé ne contenant que du silicium, du carbone, de l'hydrogène et, éventuellement, de l'oxygène.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le composé silylé est l'hexaméthylidisiloxane.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on utilise comme composé du soufre le disulfure de carbone ou un composé de formule générale  $R^1-S_x-R^2$ , dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné, et x un nombre égal ou supérieur à 1.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le composé soufré est le diméthylidisulfure.

**10.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le rapport atomique Si : S est compris entre 5:1 et 1:5, de préférence entre 2:1 et 1:2.

**11.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel la concentration massique en additifs soufré et silylé dans le fluide vecteur est comprise entre 50 et 5000 ppm, de préférence entre 100 et 3000 ppm.

**12.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel la pression varie entre 1 et 20 bars absolus, de préférence entre 1 et 5 bars absolus.

**13.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel, après le prétraitement, un composé soufré et/ou un composé silylé sont ajoutés à la charge du composé organique à craquer.

**14.** Procédé selon la revendication 13, dans lequel le composé soufré est le diméthyldisulfure.

**15.** Procédé selon la revendication 13 ou 14, dans lequel le composé silylé est l'hexaméthylsiloxane.

**16.** Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, dans lequel le rapport atomique Si : S n'excède pas 2:1 et est, de préférence, inférieur ou égal à 1:2.

**17.** Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, dans lequel, à une charge de composé organique à craquer contenant du soufre, on ajoute un composé silylé en une quantité telle que le rapport atomique Si : S n'excède pas 2:1, de préférence inférieur ou égal à 1:2, et que la concentration en silicium ne dépasse pas 500 ppm.

**18.** Procédé selon l'une des revendications 13 à 17 dans lequel la concentration massique en soufre dans le composé organique à craquer est comprise entre 10 et 1000 ppm, de préférence entre 20 et 300 ppm.

